COURS DE THERMODYNAMIQUE

de Mme F. Lemmini, Professeur

STU-SVI

CHAPITRE I:

TEMPERATURE ET CHALEUR

I.1 Température

I.1.1 Notion de température

La température est liée à la sensation physiologique du chaud et du froid. Cette sensation

permet de dire qu'un corps est plus chaud qu'un autre, ou que sa température est plus élevée.

Les températures ne sont pas des grandeurs mesurables car elles ne sont pas additives. On les

repère grâce à des grandeurs thermométriques qui sont mesurables et qui varient avec la

température toujours dans le même sens tels que : la pression d'un gaz, le volume d'un gaz ou

d'un liquide, la résistance électrique, la f.e.m. d'un thermocouple,...

Le rôle d'un thermomètre est d'assurer la liaison entre la grandeur thermométrique et la

matière dont on veut repérer la température.

I.1.2 Thermomètres

Les thermomètres utilisent le principe suivant : lorsque des corps chauds et des corps froids

sont mis en contact, leurs températures tendent à s'égaliser.

Placés au contact des corps plus chauds ou plus froids, les thermomètres acquièrent la

température de ces corps.

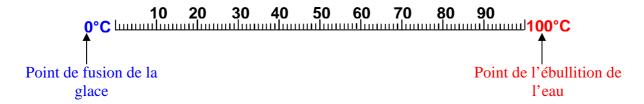
I.1.3 Différents types de thermomètres

- ♣ Les premiers thermomètres, comme ceux qui sont utilisés actuellement, mesurent la dilatation d'un liquide : eau pour le premier thermomètre, alcool et mercure pour les thermomètres construits par la suite et utilisés encore de nos jours.
- ♣ Les thermistances ou thermomètres à résistance électrique qui sont basés sur la variation de la résistance d'un conducteur avec la température.
- ♣ Les pyromètres utilisés pour les mesures de températures élevées (θ>1000 °C). Ils déterminent la température d'un corps à partir de la couleur du rayonnement électromagnétique visible, émis par les corps chauffés.
- ♣ Les thermocouples qui utilisent la différence de potentiel (d.d.p) électrique qui apparaît au contact de 2 métaux différents. Cette d.d.p. varie avec la température.

I.1.4 Echelles de température

Pour fixer une échelle de température sur un thermomètre, on choisit deux températures que l'on peut obtenir facilement par exemple : les températures d'ébullition et de congélation de l'eau. Ces deux températures constituent les points fixes supérieur et inférieur. L'intervalle entre ces deux points fixes est divisé en un nombre de parties égales appelées degrés.

♣ Echelle Celsius



♣ Echelle absolue ou Kelvin

L'expérience a montré qu'il y a une limite à la notion de froid. A la température -273 °C, les substances ne possèdent plus d'énergie thermique et on ne peut pas descendre en dessous de cette température qui est appelée **Zéro absolu : 0 K.**

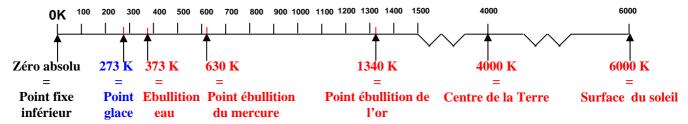
Zéro absolu: 0 K ou 273°C

Point de fusion de la glace

Point d'ébullition de l'eau

373 K ou 100°C

L'échelle absolue ou Kelvin a le point fixe inférieur confondu avec le Zéro absolu.



1 division de l'échelle Kelvin = 1 division de l'échelle Celsius

♣ Conversion des températures

Si on note T la température en Kelvin et Θ la température en degrés Celsius :

$$T = \Theta + 273$$

EXEMPLE:

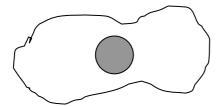
Si
$$\Theta = 0^{\circ}$$
C $\rightarrow T = 273 \text{ K}$

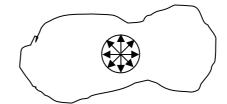
Si
$$\Theta = 20^{\circ}\text{C}$$
 \rightarrow T = 293 K

I. 2 Pression

La pression d'un fluide (liquide ou gaz) est liée à la grandeur des forces qu'une portion du fluide exerce dans toutes les directions sur le reste du fluide ou sur le récipient le contenant.

Exemple : considérant un liquide en équilibre





Si on veut enlever une portion du liquide sans perturber le reste du liquide, il faut exercer des forces qui compenseraient l'effet exercé par le liquide enlevé. Ces forces seraient, en chaque point, perpendiculaires à la surface sphérique.

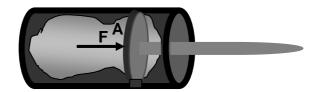
La pression moyenne P sur la surface de la sphère :

P = ∑modules des forces perpendiculaires à la surface

Aire de la surface

La pression exercée par un gaz sur les parois du récipient est définie de la même façon.

Soit un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston dont l'aire est égale à A.



P est le module de la force exercée par le gaz par unité de surface.

<u>Unités</u>

Dans le S.I. c'est le pascal (Pa)

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N. m}^{-2}$$

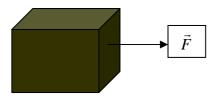
1 atmosphere = $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mm Hg}$

- en météorologie : on utilise le bar et le mbar
- •en médecine et en physiologie : on utilise le torr ou le mmHg

Exemple:

Un récipient cubique de 0,1 m de coté contient du gaz à une pression de 10 atm. Sachant que la pression à l'extérieur est égale à la pression atmosphérique, calculer la résistance des forces exercées sur une paroi du récipient.

- La force exercée par le gaz à l'intérieur :



$$Fi = Pi .A = (10) x1 ,013 10^5 x (0,1)^2$$

- La force exercée par l'atmosphère sur la surface extérieure :

Fa = Pa .A = (1) x 1 ,013
$$10^5$$
 x $(0,1)^2$ = 0,1013 10^4 N

La force résultante (dirigée vers l'extérieur) est donnée par :

$$F = Fi - Fa = 1,013 \cdot 10^4 - 0,1013 \cdot 10^4 = 9117 \text{ N}$$

Remarque:

La différence Pi-Pa est appelée pression de jauge du gaz.

Le manomètre d'une pompe à air donne la pression de jauge.

I.3 L'équation d'Etat des gaz Parfaits

Le concept de gaz parfait constitut un modèle dans lequel on suppose que les molécules du gaz sont des particules ponctuelles sans interactions mutuelles et qui n'entrent jamais en collision. Chaque molécule se déplace en ligne droite jusqu'à ce quelle heurte les parois du récipient sur lesquelles elle rebondit.

Ces hypothèses et les lois de Newton permettent de prédire la relation qui lie la pression P, le volume V et la température T du gaz.

$$PV = nRT$$
 équation d'Etat des gaz parfaits

n est le nombre de moles de gaz

R la constante des gaz parfaits

$$R = 8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

• si T = constante \rightarrow **P V = constante** c'est la loi de Boyle

• si P = constante
$$\rightarrow \frac{V}{T}$$
 = constante c'est la loi de Charles

Tous les gaz réels suffisamment raréfiés satisfont à l'équation d'Etat des gaz parfaits. L'équation d'Etat des gaz parfaits constitue une bonne approximation du comportement des gaz réels à des pressions et des températures modérées.

I .4 Mélanges de gaz

Dans de nombreuses situations, nous avons affaire à des mélanges de gaz.

Exemple:

Une mole d'air sec contient :

0.78 mole d'azote (N_2)

0,21 mole d'oxygène (O₂)

0,009 mole d'argon (Ar)

0,0004 mole de gaz carbonique (CO2)

Et des traces de plusieurs autres gaz.

Ces proportions restent constantes jusqu'à une altitude de 80 Km.

Soit un volume V d'air à la température T contenant n (O_2) moles d'oxygène et n (N_2) moles d'azote.

 $P(O_2)$: pression partielle de O_2

 $P(N_2)$: pression partielle de N_2

On a : $P(O_2) . V = n(O_2) . RT$ (1)

$$P(O_2) \cdot V = n(N_2) \cdot RT$$
 (2)

La pression P totale (si on néglige la présence des autres gaz en petites quantités) de l'air est :

$$P = P(O_2) + P(N_2)$$

$$(1) + (2) \rightarrow P \cdot V = n RT$$
 avec $n = n (O_2) + n (N_2)$: nombre de moles dans l'air

Exemple:

Quelles sont les pressions partielles de l'oxygène au niveau de la mer et à une altitude de 7000 mètres où la pression de l'air vaut 0,45 atm ?

$$P(O_2)$$
. $V = n(O_2) RT$

Divisons cette expression par PV = n R T

$$\rightarrow$$
 P(O₂)/ P = n(O₂)/n = 0.21/1 = 0.21

- au niveau de la mer P=1atm; h=0 \rightarrow P(O₂)= 0,21 x P = 0,21 atm
- à 7000 m d'altitude P= 0,45 atm \rightarrow P(O₂) = 0,21 x 0,45 = 0,096 atm \approx 0,21atm / 2

Application

P(O₂) et P(N₂) changent chaque fois que la pression de l'air est modifiée.

Cas du plongeur : la pression de l'eau augmente rapidement au fur et à mesure que le plongeur descend. Or les pressions à l'intérieur et à l'extérieur du corps humain doivent être égales. La pression de l'air inhalé par le plongeur augmente aussi. Donc les pressions partielles de O_2 et de N_2 dans les poumons du plongeur augmentent aussi.

L'augmentation de la pression de N_2 peut créer des problèmes car sa solubilité dans le sang et dans les tissus est beaucoup plus grande que celle de O_2 .

Exemple:

A 10,3 m de fond la pression $P=2atm \rightarrow P(O_2)$ et $P(N_2)$ sont deux fois plus grands, respirer de l'air à P=2 atm \longrightarrow quantité de N_2 dans les tissus et dans le sang augmentera et atteindra un niveau 2 fois plus grand que la normale.

Si le plongeur remonte trop rapidement à la surface, $P(N_2)$ extérieure diminue et l'excès de N_2 dans le corps a tendance à se libérer mais ne pouvant être évacué rapidement, il forme des bulles dans les tissus et dans le flux sanguin. Le plongeur est atteint d'un malaise grave appelé malaise des caissons.

Pour éviter ce problème la remontée doit être lente et la décompression progressive.

I. 5 Température et énergies moléculaires

Le modèle théoriquement des gaz qui fournit l'équation d'état des gaz parfaits : PV = n R T considère les molécules comme des particules qui n'entrent jamais en collision entre elles mais qui, par contre, rebondissent sur les parois du récipient.

Les collisions sont supposées élastiques.

⇒ les molécules ne perdent pas d'énergie lorsqu'elles changent de direction.

La modification de la direction ⇒ quantité de mouvement des molécules varie.

⇒ Existence d'une force de réaction exercée par les molécules sur les parois.

La pression du gaz est la force moyenne par unité de surface exercée par les molécules sur les parois.

On montre que le produit PV est relié à l'énergie cinétique moyenne $(K)_{moy}$ des molécules par la relation :

$$PV = \frac{2}{3} n N_A (K)_{moy}$$

 \mathbf{n} = nombre de moles du gaz

 $\mathbf{A} = \text{le nombre d'Avogadro} = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ molécules mole}^{-1}$

$$(\mathbf{K})_{\text{moy}} = \frac{\mathbf{m}}{2} \ (\mathbf{v}^2)_{\text{moy}}$$

m = masse de la molécule

v = vitesse de la molécule

 $(v^2)_{moy}$ est la valeur moyenne de v^2

en comparant
$$PV = \frac{2}{3} n N_A (K)_{moy}$$

à
$$PV = n RT$$

on a:
$$n RT = \frac{2}{3} n NA (K)_{moy}$$

Donc l'énergie cinétique moyenne des molécules est reliée à la température en Kelvin par :

$$(K)moy = 3/2(R/N_A)T$$

 $R/N_A = k_\beta = constante de Boltzmann$

$$k_{\beta}\!=1.38\ 10^{\text{-}23}\ J\text{K}^{\text{-}1}$$

$$(K)_{moy} = \frac{3}{2}k_{\beta}T$$

Connaissant la température on peut évaluer directement l'énergie disponible dans un système.

La racine carrée de la moyenne du carré de la vitesse est appelée vitesse quadratique moyenne.

$$\mathbf{v_{qm}} = \sqrt{\left(\mathbf{v}^2\right)_{moy}} = \sqrt{\frac{2(K)_{moy}}{m}} = \sqrt{\frac{3k_{\beta}.T}{m}}$$

On peut considérer v_{qm} comme la vitesse typique d'une molécule de gaz.

Exemple:

Calculer l'énergie cinétique moyenne d'une molécule d'hydrogène à 27°C. Que vaut sa

vitesse quadratique moyenne?

On donne: masse atomique de H = 1.008 uma

 $1 \text{ uma} = 1.660 \text{ x } 10^{-27} \text{ Kg}$

(K)moy =
$$\frac{3}{2}k_{\beta}T = \frac{3}{2}1,38.10^{-23}x300 = 6,2110^{-21}$$
J

$$m_{H2} = 2 \times 1,008 \times 1,660 \times 10^{-27} = 3,35 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$\mathbf{V_{qm}} = \sqrt{\frac{2(K)_{moy}}{m}} = \sqrt{\frac{2x6,21.10^{-21}}{3,3510^{-27}}} = 1930 \,\mathrm{m.s}^{-1}$$

Remarque : (K)_{moy} doit être interprété comme représentant uniquement l'énergie cinétique de translation d'une molécule.

I.6 Chaleur

I.6.1 Notion de chaleur

Lorsqu'on place un corps porté à une certaine température au contact d'un autre corps à température plus élevée, un transfert d'énergie Q se produit du corps le plus chaud vers le corps le plus froid jusqu'à égalisation des températures des 2 corps.

I.6.1.1 Capacité calorifique

Le rapport de la quantité de chaleur Q à la variation de la température ΔT est appelé capacité calorifique C

 $C = \frac{Q}{\Lambda T}$

Unité de C : Joule / Kelvin ou J.K-1

C est la chaleur nécessaire pour élever ou diminuer de 1°C (1K) la température du corps considéré.

I.6.1.2 Capacité thermique massique ou chaleur spécifique

$$\mathbf{c} = \frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{m}\Delta\mathbf{T}}$$

Unité : J Kg⁻¹ K⁻¹

c est la chaleur nécessaire pour élever de 1°C (1K) la température de 1Kg du corps considéré.

Relation entre C, c et Q

$$C = m.c$$

$$Q = C.\Delta T = m.c. \Delta T$$

Exemple 1: un réservoir d'eau chaude contient 160 Kg d'eau à 20°C.

- a) Calculer la quantité d'énergie nécessaire pour élever la température de l'eau jusqu'à 60°C.
- b) Le temps que cela prendra si le réservoir est alimenté par un système de puissance5 KW. La chaleur spécifique de l'eau est :

$$C = 4200 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

a/
$$\Delta T = 60^{\circ}C - 20^{\circ}C = 40^{\circ}C$$
 ou 40K

$$Q = c m \Delta T = 4200 \times 160 \times 40 \times 26.880.000 J$$

 $Q \approx 27 \text{ MJ}$

b) Puissance =
$$\frac{\text{Energie}}{\text{Temps}}$$

$$\Rightarrow$$
 Temps = $\frac{Energie}{Puissance} = \frac{26.880}{5} = 5570S = 93min$

Exemple 2 : une bouilloire électrique de puissance 2,5 KW contient 1,6 Kg d'eau à 20°C.

La bouilloire met 2 minutes pour chauffer l'eau de 20°C à 60°C.

Calculer la capacité calorifique et la chaleur spécifique de la bouilloire pleine d'eau.

$$Q = 2500 \times 2 \times 60 = 300 \text{ KJ}$$

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{300.000}{40} = 300 \text{ JK}^{-1}$$

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} = \frac{300.000}{1.6x40} = 4700 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

I.6.2 Chaleur latente

Un iceberg peut survivre plusieurs semaines dans la mer avant de fondre complètement. Le temps mis pour que l'eau bouillante se transforme en vapeur est beaucoup plus long que celui mis pour que l'eau froide bout dans une bouilloire.

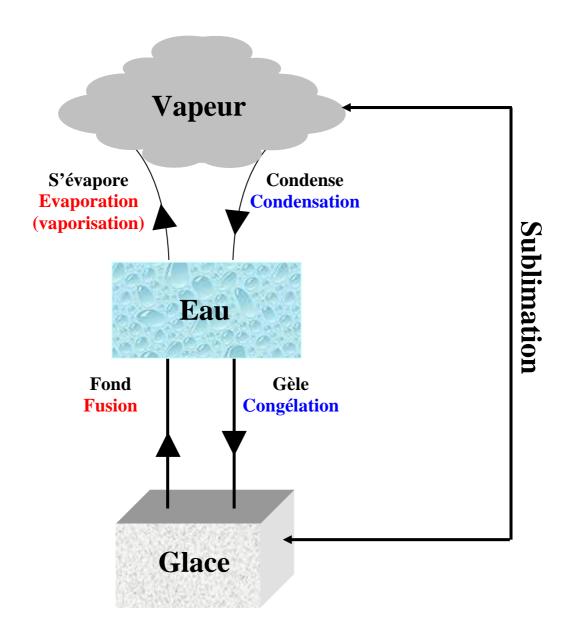
Ces exemples montrent qu'il faut beaucoup de chaleur pour transformer la glace en eau et l'eau en vapeur.

Cette quantité de chaleur qui permet de changer l'état d'un corps est appelée chaleur latente.

Chaleur latente signifie chaleur dissimulée.

La chaleur qui change la glace en eau est dissimulée dans le sens où quand la glace fond sa température reste constante.

La chaleur latente change l'état d'un corps sans qu'il y ait variation de sa température.



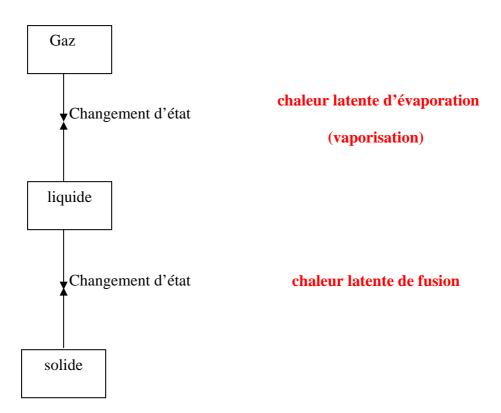
Changement d'état de l'eau

Ex: givre sur les plantes et sur le sol.

Les vapeurs d'eau de l'air se transforment directement en cristaux de glace.

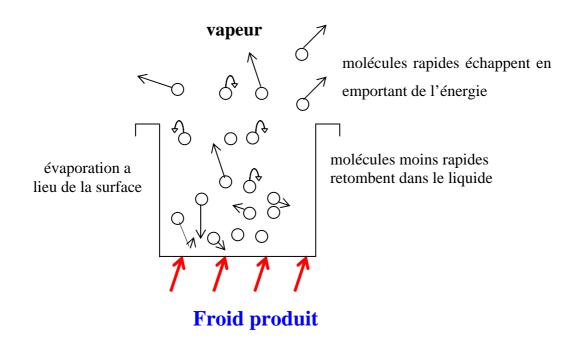
Etat de la matière

chaleur latente impliquée



Remarque importante

L'évaporation nécessite un apport de chaleur et produit du froid.



La chaleur latente d'évaporation d'un liquide est l'énergie qu'il faut fournir aux molécules pour leur permettre de s'échapper de la surface du liquide.

Lorsque cette énergie est prise de l'environnement il y a production du froid.

Ex: la réfrigération.

I.6.2.1 Chaleur latente et chaleur latente spécifique

La chaleur latente L d'un corps est l'énergie thermique nécessaire pour le faire changer d'état sans aucun changement de température.

Chaleur latente = énergie thermique

$$L = Q$$
 en Joules

La chaleur latente spécifique l d'un corps est l'énergie nécessaire pour faire changer d'état l Kg du corps sans aucun changement de température.

chaleur latente spécifique = $\frac{\acute{e}nergiethermique}{masse}$

$$L = \frac{Q}{m} \quad \text{en J.Kg}^{-1}$$

<u>Résumé</u>

Deux formules pour l'énergie thermique

$$Q = c.m . \Delta T$$

Cet apport d'énergie change la température du corps de ΔT

$$Q = l.m$$

Cet apport d'énergie change l'état du corps mais pas sa température.

Chapitre II : Propriétés thermiques de la matière

II.1. La dilatation thermique

Lorsqu'on chauffe une substance, on provoque l'augmentation de l'énergie cinétique des atomes et des molécules, ce qui accroît la violence des chocs entre les molécules.

Les molécules ont par conséquent tendance à se repousser davantage l'une de l'autre et le matériau se dilate.

II.1.1 Dilatation linéaire

L'expérience montre que si un objet, de longueur initiale \mathbf{l} , est chauffé il se produit une petite augmentation de longueur $\Delta \mathbf{l}$ sous l'effet d'une légère augmentation de température $\Delta \mathbf{T}$.



 $\Delta l = \alpha \cdot l \cdot \Delta T$

 α est le coefficient de dilation linéaire du matériau. α a les dimensions de l'inverse d'une température. α en $K^{\text{-}1}$

Exemple: La longueur du pont de la Golden Gate à San Francisco est de 1280 m. Certaines années, la température varie entre –12°C et 38°C. Calculer la variation de longueur correspondant à cette différence de température, sachant que la chaussée est supportée par des poutres en acier.

$$\alpha_{acier} = 1.27 \ 10^{-5} \ K^{-1}$$

$$\Delta T = 50 \ deg \ (^{\circ}C \ ou \ K \)$$

$$\Delta l = \alpha \ . \ l. \ \Delta T = (1.27 \ 10^{-5}) \ 1280 \ x \ 50$$

$$= 0.81 \ m$$

Dans la structure du pont, il a fallu tenir compte du changement de l pour éviter le développement de forces capables de dégâts.

Application: le thermostat

Un thermostat est un dispositif constitué de deux rubans métalliques collés l'un à l'autre.



 $\alpha_{laiton} \neq \alpha_{acier}$

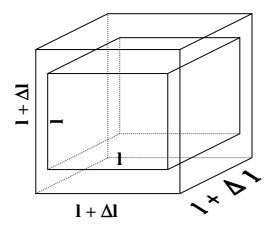
Sous l'effet de la chaleur, la dilatation inégale du laiton et de l'acier provoque la flexion des rubans.



Lorsque la flexion est suffisamment grande, le thermostat **ouvre** ou **ferme** un interrupteur. Le thermostat est utilisé pour le contrôle du système de chauffage central ou d'air conditionné, ou pour contrôler la température du réfrigérateur.

II.1.2 Dilatation en surface et en volume

Quand on chauffe un objet, toutes ses dimensions augmentent : La longueur des côtés, l'aire des surfaces ainsi que le volume.



Lorsque la température augmente de ΔT :

- la longueur de chaque côté augmente et devient $\mathbf{l} + \Delta \mathbf{l}$
- l'aire $A = l^2$ de la face augmente et **devient** $A + \Delta A = (l + \Delta l)^2$

$$\mathbf{A} + \Delta \mathbf{A} = \mathbf{l}^2 + 2\mathbf{l} \,\Delta \mathbf{l} + (\Delta \mathbf{l})^2$$

L'augmentation de la surface :

$$\Delta \mathbf{A} = (\mathbf{l} + \Delta \mathbf{l})^2 - \mathbf{l}^2 = 2\mathbf{l} \Delta \mathbf{l} + (\Delta \mathbf{l})^2$$

 Δl est très petit \Rightarrow on néglige $(\Delta l)^2$

$$\Delta A = 2l \Delta l = 2l (\alpha l \Delta T) = 2 \alpha l^2 \Delta T$$

$$\Delta A = 2\alpha A \Delta T$$

Les aires augmentent 2 fois plus vite que les longueurs.

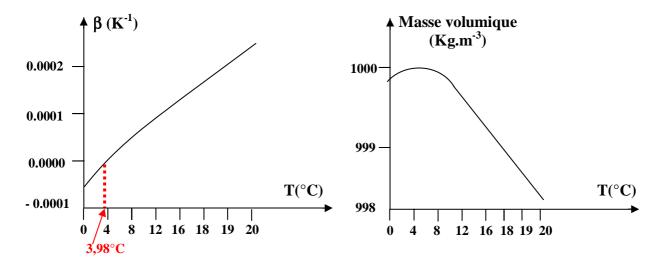
Exemple:

Un disque en acier est troué en son centre. Si l'on chauffe le disque de 10°C à 100°C. calculer l'augmentation relative de l'aire du trou. Toutes les dimensions du disque augmentent sous l'action de la chaleur. L'aire du trou augmente comme s'il était rempli d'acier.

$$\frac{\Delta A}{A}$$
 = 2 $\alpha \Delta T$ = 2(1.2710⁻⁵)(90)
= **2.29 10**⁻³

• Le volume $V = I^3$ augmente aussi $\Delta V = (I + \Delta I)^3 - I^3$ En négligeant $(\Delta I)^2$ et $(\Delta I)^3$ $\Delta V = 3 I^2 \Delta I = 3V$. $\Delta I/I$ $\Delta I = \alpha I \Delta T$ $\Delta V = 3\alpha V \Delta T$ $\beta = 3\alpha$: coefficient de dilatation volumique

<u>Application</u>: l'eau est l'une des très rares substances qui présente un coefficient de dilatation volumique **négatif** dans un certain domaine de température.



β varie avec la température et change de signe à 3,98°C.

Quand la température augmente à partir de 0° C l'eau se contracte jusqu'à 3,98°C, puis elle se dilate lorsque cette température est dépassée ; la **masse volumique** de l'eau est donc **maximum** à 3,98°C .

Montrons l'importance de cette caractéristique pour la vie aquatique :

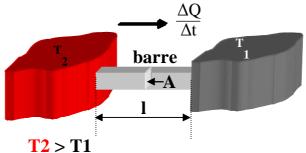
Lorsque la température de l'air diminue en début d'hiver, l'eau superficielle des lacs se refroidit. Lorsque l'eau de surface atteint 3,98°C, sa masse volumique étant maximale, elle descend vers le fond, tandis que l'eau plus chaude et moins dense du fond remonte en surface. L'eau froide qui descend emporte de l'oxygène dissous.

Lorsque le lac entier atteint la température de 3,98°C, la surface se refroidit davantage. Il y aura formation de glace. La glace de masse volumique inférieure à celle de l'eau, flotte sur l'eau. Le lac gèle donc du haut vers le bas.

La vie aquatique peut se maintenir en hiver grâce à l'eau fraîchement oxygénée qui se trouve sous la glace.

II.2. La conduction de la chaleur

Les échanges de chaleur se font toujours des régions à haute température vers les régions à basse température.



Deux objets à des températures T_1 et T_2 , reliés l'un à l'autre au moyen d'une barre, verront leur différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ diminuer progressivement.

L'expérience montre que la vitesse à laquelle la chaleur est transportée de l'objet le plus chaud à l'objet le plus froid est proportionnelle à la section \mathbf{A} et à $\frac{\Delta T}{l}$: gradient de température.

Le flux de chaleur :

$$\mathbf{H} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \mathbf{K. A. } \frac{\Delta T}{l}$$

K une constante appelée conductivité thermique.

Nous supposons K constant dans le domaine de température considéré dans ce cours.

K est en W . m⁻¹ . K⁻¹

Exemples de K:

Substance	<u>K</u> : <u>conductivité thermique</u>		
	$(W. m^{-1}. K^{-1})$		
Argent	420		
Cuivre	400		
Aluminium	240		
Acier	79		
Glace	1.7		
Verre, béton	0.8		
Eau	0.59		
Muscle animal, graisse	0.2		
Bois, Amiante	0.08		
Feutre, laine de verre	0.04		
Air	0.024		
Duvet	0.019		

Les métaux sont d'excellents conducteurs de la chaleur.

K des métaux est 10^3 à 10^4 fois supérieure à K des isolants thermiques (ex : amiante, laine de verre). L'air est l'un des meilleurs **isolants**.

On utilise l'air dans plusieurs applications de l'isolation thermique.

• Dans les vêtements chauds.

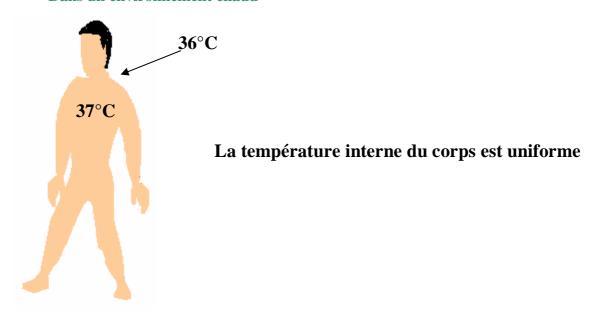
Les fibres des matériaux utilisés piègent de l'air qui agit comme isolant.

• Dans l'isolation des maisons.

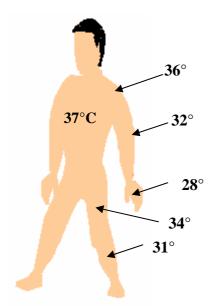
Dans les doubles vitrages, l'air enfermé entre les deux panneaux permet de réduire les pertes de chaleur par conduction.

Les tissus du corps humain sont aussi de bons isolants.

• Dans un environnement chaud



• Dans un environnement froid



La partie centrale du corps conserve une température élevée

La quantité $\frac{1}{K}$ est la résistance opposée par le matériau au transport de la chaleur par conduction.

$$\mathbf{R} = \frac{1}{K}$$

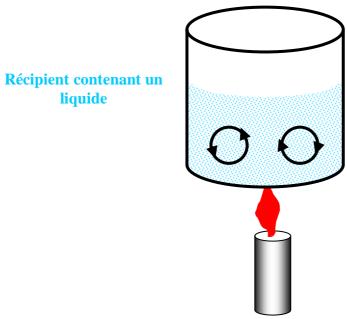
Exemple:

Un morceau de laine de verre, épais de 3cm possède une résistance $R = \frac{1}{K}$

$$\mathbf{R} = \frac{0.03}{0.04} = \mathbf{0.75} \,\mathbf{m}^2 \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{W}^{-1}$$

II.3. Transfert de chaleur par convection

Une modification locale de la température produit des mouvements à l'intérieur des liquides et des gaz : ce sont des courants de convection

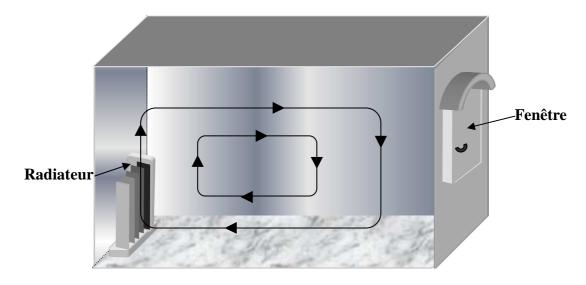


Le liquide proche de la source de chaleur est chauffé et il se dilate légèrement. Il devient plus léger que le liquide plus froid, il monte et il est remplacé par du liquide plus froid et plus lourd.

Lorsque le liquide plus chaud atteint la région plus froide du récipient, il commence à se refroidir et se contracter, il redescend vers la source de chaleur.

Si le récipient est chauffé sur sa face supérieure, la convection ne se produirait pas. L'ensemble du liquide serait alors chauffé par le processus plus lent de la conduction.

Un radiateur à eau chaude ou à vapeur donne une autre illustration de la convection. L'air à côté du radiateur est chauffé et a tendance à monter. L'air qui se trouve près des fenêtres et des murs extérieurs se refroidit et descend.



Pièce chauffée par radiateur

Le flux de chaleur transporté par convection, à partir d'une surface d'air A est approximativement donné par la formule empirique :

$$H = q. A. \Delta T$$

 ΔT : différence de température entre la surface et l'air qui se trouve à grande distance de cette surface. .

q : constante qui dépend de la forme et de l'orientation de la surface.

Ex: q = 7.1 W. m^{-2} . K^{-1} pour une personne nue. q = 9.5 W. m^{-2} . K^{-1} pour un tuyau rempli d'eau chaude.

Les pertes de chaleur par convection sont importantes pour les êtres humains.

Exemple:

Une personne nue est au repos dans une chambre à 29°C. Si la température de la peau est de 33°C et si la surface du corps vaut 1.5m², quelle est la puissance calorifique perdue par convection?

$$H = q \cdot A \cdot \Delta T$$

= 7.1 \cdot 1.5 \cdot (33 - 29)
= 43 W

Une personne au repos dégage de la chaleur avec une puissance deux fois plus élevée.

La convection est donc responsable de 50% environ des pertes de chaleur du corps.

S'il y a un courant d'air ou si la température ambiante est plus basse, les pertes de chaleur par convection augmentent.

Les skieurs et les cyclistes, en mouvement rapide par rapport à l'air, doivent être conscients des risques que cela comporte.

La chair, exposée à des températures très basses peut geler en quelques minutes.

Ex : déplacement à v = 40 Km/h à -10°C de température.

II.4. <u>Le rayonnement</u>

La conduction et la convection se produisent uniquement dans les milieux matériels. Or le transport de chaleur se fait aussi dans le vide.

Ex : l'énergie solaire traverse l'espace pour atteindre la terre.

Ce processus s'appelle le rayonnement qui se produit également dans les milieux matériels.

Le terme rayonnement est un autre mot pour désigner les ondes électromagnétiques.

Une onde est caractérisée par sa longueur d'onde λ et par sa fréquence f.

f. $\lambda = c$: vitesse de la lumière dans le vide

$$\lambda_{rouge} = 710^{\text{-}7} \text{ m} \rightarrow f \text{ rouge} = \frac{\text{c}}{\lambda_{rouge}} = 4.210^{14} \text{ hz}$$

Tout objet qui est à une température différente du zéro absolu émet du rayonnement à toutes les longueurs d'ondes.

La quantité d'énergie rayonnée à chaque λ dépend de la température.

Un objet à 800° C paraît rouge, parce qu'il émet surtout du rayonnement dont la longueur d'onde λ correspond au rouge.

Un objet chauffé à 3000°C paraît blanc car les λ émis appartiennent au spectre visible.

La longueur d'onde à laquelle le rayonnement est les plus intense est donnée par la loi de Wien.

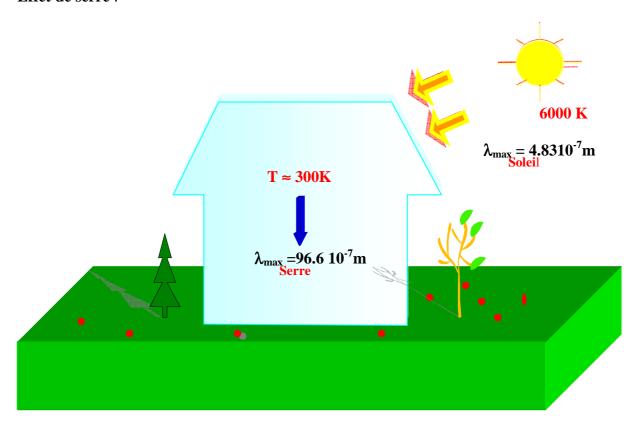
$$\lambda = \frac{\beta}{T} \qquad \qquad \beta = 2.89810^{\text{-}3} \text{ m.K}$$

Exemple:

La température de la surface du soleil est 6000K. Calculer λ pour laquelle l'émission d'énergie est maximum. $\lambda_{max} = \frac{2.89810^{-3}}{6000} = 4.8310^{-7} \text{ m}$

Le maximum du rayonnement solaire se trouve dans la partie visible du spectre. La variation de λ_{max} avec la température a de nombreuses conséquences très importantes.

Effet de serre :



Serre en verre

Le rayonnement solaire, intense à $\lambda_{max} = 4.8310^{-7}$ m traverse la serre en verre. Il est absorbé par les objets qui réemettent du rayonnement à $\lambda_{max} = 96.610^{-7}$ m car la température de la serre est approximativement 300K.

Cette longueur d'onde se trouve dans l'infrarouge. La serre va s'échauffer.

La terre peut être considérée comme une immense serre. L'atmosphère joue le rôle du vitrage.

La vapeur d'eau et le CO₂ présents dans l'air sont d'excellents absorbants de l'infrarouge.

La lumière visible traverse l'atmosphère plus facilement que l'infrarouge qui est piégé.

La température du sol est donc plus élevée et plus stable en présence de l'atmosphère.

La combustion des matières fossiles (pétrole, charbon naturel, bois) augmente la teneur en CO₂ dans l'atmosphère ce qui conduit à un accroissement de la température moyenne de la terre appelé " Problème d'effet de serre ".

La puissance électromagnétique émise par une surface d'aire A à la température T est donnée par la loi de Stefan (1879) :

$$H = e \sigma A T^4$$

 $\mathbf{H} = \mathbf{e} \, \mathbf{\sigma} \, \mathbf{A} \, \mathbf{T}^4$ $\mathbf{\sigma} = \text{constante de Stefan} = 5.6710^{-8} \, \text{Wm}^{-2} \, \text{K}^{-4}$ $\mathbf{e} = \text{émissivité}$

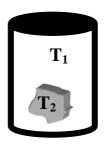
e = émissivité

e dépend de la nature et de l'état de la surface ; $0 \le e \le 1$

La loi de Stefan semble vouloir dire qu'un objet rayonnera de l'énergie jusqu'à ce que sa température atteigne le zéro absolu.

En fait l'objet rayonne de l'énergie vers son environnement, mais il absorbe aussi de l'énergie en provenance de cet environnement.

On considère un objet à T₂ placé dans un récipient à T₁



Si T₂> T₁, la température de l'objet diminue jusqu'à ce que l'objet et le récipient soient à la même température T₁.

A ce stade l'objet émet de l'énergie à la puissance e σ A T_2^4 , et il absorbe de l'énergie rayonnée par le récipient avec la puissance e σ A T_1^4 .

Au moment où $T_1 < T < T_2$

La puissance calorifique perdue vaut :

$$H_{net} = H_{\acute{e}m} - H_{ab} = e \ \sigma \ A \ (T^4 \!\!\! - \ T_1^4)$$

On montre qu'on peut employer la même valeur de l'émissivité pour l'émission et l'absorption.

Exemple:

La température de la peau d'une personne est 33°C = 306 K. Les murs de la pièce dans laquelle elle se trouve sont à 29° C = 302 K.

Sachant que l'émissivité e = 1 et $S_{corps} = 1.5 \text{ m}^2$, calculer la puissance perdue par rayonnement.

$$\begin{split} \mathbf{H}_{\acute{e}m} &= e \ \sigma \ A \ T_2^4 \ = 1 \ x \ 5.67 \ 10^{-8} \ x \ 1.5 \ x \ (306)^4 \\ &= 746 \ W \\ \mathbf{H}_{ab} &= e \ \sigma \ A \ T_1^4 \ = 1 \ x \ 5.67 \ 10^{-8} \ x \ 1.5 \ x \ (302)^4 \\ &= 707 \ W \end{split}$$

 $H_{net} = 746 - 707 = 39 \text{ W}$ $H_{\text{\'em}} = 746 \text{ W}$ représente 6 fois le dégagement de chaleur typique par un être humain. Une personne qui perdrait autant de chaleur sans rien absorber gèlerait rapidement.

Chapitre III : Premier principe de la Thermodynamique

III.1. Langage thermodynamique

Système:

C'est un corps ou un ensemble de corps de masse déterminée et délimitée dans l'espace.

Milieu extérieur :

On considère le système dont on étudie les transformations et qu'on délimite par une frontière. Tout ce qui se trouve à l'extérieur de cette frontière est appelé milieu extérieur.



Système thermiquement isolé:

Le système n'échange ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.

Système ouvert

Le système échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Système fermé

Le système échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur.

Etat d'un système

L'état d'un système est déterminé par des variables qui le caractérisent à chaque instant. Exemple : la pression P, la température T et le volume V sont des variables d'état.

Etat d'équilibre :

On dit qu'un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps.

Transformation

Une transformation est une opération qui modifie l'état d'un système, le faisant évoluer d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.

Exemple : Pour un fluide homogène, une transformation modifiera au moins une des trois variables : P, V ou T

$$\{\ P_1,\ V_1,\ T_1\ \}$$
 Transformation
$$\{P_2\ ,V_2\ ,\ T_2\ \}$$

Etat d'équilibre initial

Etat d'équilibre final

Si les états intermédiaires successifs sont aussi des états d'équilibre, la transformation est quasi statique. Si en plus on peut inverser la transformation à chaque instant, la transformation est réversible sinon la transformation set irréversible (lorsque les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre).

Transformation isotherme:

La température du système reste constante.

Transformation adiabatique:

Le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.

Transformation isochore:

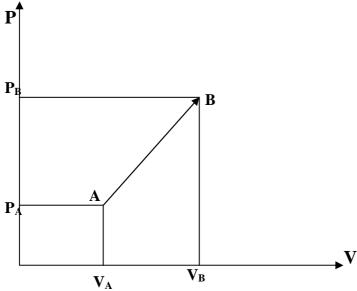
Le volume du système reste constant durant l'évolution.

Transformation isobare:

La pression du système ne change pas au cours de la transformation

Représentation graphique d'une transformation

Pour représenter une transformation, on utilise souvent le diagramme (P, V) appelé diagramme de Clapeyron



Convention de signe

On compte positivement tout ce qui est reçu par le système.

III.2. Echange de travail et de chaleur entre un système et le milieu extérieur

III.2.1. Travail

Le travail échangé entre un système et le milieu extérieur résulte des forces extérieures appliquées au système.

Travail = Force x déplacement

Le travail élémentaire : $\delta w = \overrightarrow{F} \cdot \overrightarrow{dx}$

Dans ce cours nous considérons le travail échangé entre un gaz et le milieu extérieur résultant des forces de pression.

 $\delta w = -P_{ext} dV$ On montre que:

P_{ext} = pression extérieur

dV = variation de volume du système

Pour une transformation réversible P_{ext} et la pression P du gaz sont égales.

$$W = \int_{initial}^{final} -PextdV$$

III.2.2. Chaleur

Pour passer d'un état à un autre, le système peut échanger de la chaleur Q.

Q dépend de la nature du processus de transformation du système.

Pour une transformation réversible :

$$\delta Q = m c_v dT + ldV$$

ou

$$\delta Q = m c_p dT + hdP$$

$$Q = \int_{initial}^{final} \delta Q$$

c_p= chaleur spécifique à Pression constante c_v = chaleur spécifique à Volume constant

$$l=T.\frac{\partial P}{\partial T}V$$

$$h=-T.\frac{\partial V}{\partial T}$$

$$h = -T \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P}$$

. transformation isochore : dV=0

 $\delta Q = m c_v dT$

. transformation isobare : dP = 0

 $\delta Q = m c_p dT$

. transformation adiabatique

$$\delta O = 0$$

III.3. Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique relie la chaleur échangée par le système au travail et à la variation de l'énergie interne ΔU de ce système.

$$dU = \delta W + \delta O$$

L'énergie interne U est une fonction d'état

$$\Delta U = W + Q$$

 ΔU est la variation de l'énergie interne du système lorsqu'il passe par exemple d'un état A à un état B.

$$\Delta U = U_B - U_A$$

 ΔU est la même pour toutes les transformations qui ont même état initial et même état final.

Au cours d'une transformation cyclique (état initial = état final)

$$\Delta U = 0$$

III.4. Application du 1^{er} principe aux gaz parfaits

Un gaz parfait est un fluide idéal qui satisfait l'équation d'état :

PV = nRT

n = nombre de moles du gaz

R: constante des gaz parfaits

 $R = 8.314 \text{ J.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$

III.4.1. Première loi de Joule

L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température : U = f(T)

1er Principe : $dU = \delta W + \delta Q$

$$\delta W = - PdV$$

$$\delta \mathbf{Q} = \mathbf{mc_v} d\mathbf{T} + \mathbf{ldV}$$
 avec $\mathbf{l} = \mathbf{T} \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V}$

On montre que pour un gaz parfait : l = P

$$\Longrightarrow \frac{dU = m c_v dT}{\Delta U = m c_v \Delta T}$$
 avec $c_v = cste$

U est donc fonction uniquement de T : U = f(T)

Si la transformation est isochore : dV = 0

La variation de l'énergie interne est égale à la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur à volume constant.

$$\Delta U = Q_{\rm v}$$

III.4.2. Deuxième loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\begin{split} \delta Q &= m \ c_p \, dT + h dP & \text{avec } h = -T \ \frac{\partial V}{\partial T} \bigg)_P \\ \delta W &= -P dV \\ dU &= m \ c_p \, dT + h dP - P dV \end{split}$$

On montre que pour un gaz parfait : h = -V

$$\begin{split} dU &= m \ c_p \ dT - V dP - P dV \\ &= m \ c_p \ dT - d (PV) \\ dU + d (PV) &= m \ c_p \ dT \end{split}$$

La fonction U + PV est appelée enthalpie H.

$$H = U + PV$$

$$dH = m c_p dT$$
 $\Delta H = \int_i^f dH = H_f - H_i$
 $\Delta H = m c_p \Delta T$ avec $c_p = cste$

L'enthalpie H est donc fonction uniquement de la température :

$$H = f(T)$$

Si la transformation est isobare : dP = 0

La variation d'enthalpie est égale à la chaleur échangée entre le système est le milieu extérieur à pression constante : $\Delta H = Q_p$

III.4.3. Formule de Robert Mayer

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV)$$

$$dH = mc_p dT \quad et \quad dU = mc_v dT$$

$$PV = n RT \qquad \qquad d(PV) = n R dT$$

$$\longrightarrow \frac{mc_pdT = mc_vdT + nRdT}{m(c_p - c_v) = n R}$$

$$\longrightarrow \frac{m}{n}(cp - c_v) = R$$

 $M = \frac{m}{n}$ est la masse molaire

$$ightharpoonup$$
 $c_p - c_v = \frac{R}{M}$: relation de Robert Mayer

III.4.4. Etude de la transformation isotherme

. Equation de l'isotherme

$$PV = nRT$$

Si la température T est constante on a :

PV = cste c'est l'équation de l'isotherme

. Travail W d'une transformation isotherme

$$W = \int_{isoth} -PdV \qquad or P = \frac{cste}{V} = \frac{K}{V}$$

$$W = \int_{isoth} -K \frac{dV}{V} = -KLn \frac{V_f}{V_i}$$

 V_f = volume à la fin de la transformation

 V_i = volume initial

• lors d'une compression : $V_f < V_i$

$$\operatorname{Ln} \frac{V_f}{V_i} < 0 \longrightarrow W > 0$$
: le système a reçu du travail

• lors d'une détente : $V_f > V_i$

$$\operatorname{Ln} \frac{V_f}{V_i} > 0 \longrightarrow W < 0$$
: le système a cédé du travail

. Energie interne U

$$dU = mc_v dT = 0$$
 \longrightarrow $dU = 0$ \longrightarrow $U_f = U_i$

L'énergie interne du système ne change pas lors d'une transformation isotherme.

. Enthalpie H

$$dH = mc_v dT = 0 \qquad \qquad dH = 0 \qquad \qquad H_f = H_i$$

L'enthalpie du système ne change pas.

- . Calcul de la chaleur Q
- Calcul direct:

$$\delta Q = mc_v dT + PdV \qquad \text{or } dT = 0$$

$$\delta Q = PdV = -\delta W$$

$$Q = -W = K Ln \frac{V_f}{V_i}$$

• Calcul à partir de U

$$dU = \delta Q + \delta W = 0$$

III.3.5 Etude de la transformation adiabatique

. Equation d'une adiabatique

 $\delta Q = 0$ lors d'une transformation adiabatique On montre que :

$$PV^{\gamma} = cste$$

Ou
$$TV^{\gamma-1} = \text{cste}$$
 avec $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \text{cste} = 1,4$

Ou
$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = cste$$

. Calcul du travail

$$dU=\delta W+\delta Q$$

$$\Delta U = W + Q$$

 $Or \qquad Q=0 \qquad donc \qquad W=\Delta U=mc_v\Delta T \qquad \qquad ; \qquad \Delta T \ est \ la \ différence \ de \\ température \ entre \ l'état \ initial \ et \ l'état \ final.$

III.3.6. Etude de la transformation isochore

. Travail

$$dW = -PdV$$
 or $dV = 0$

$$\longrightarrow$$
 W = 0

. Chaleur

$$\delta Q = mcvdT + PdV \qquad \qquad dV = 0$$

$$\delta Q = mcvdT$$
 \longrightarrow $Qv = mcv \Delta T$

$$\Delta U = Qv = mc_v \Delta T$$

III.3.7. Etude de la transformation isobare

. travail

$$\begin{split} W &= \text{-Pd}v \\ W &= \int \text{-Pd}V \qquad \qquad \text{or } P = cste \\ W &= \text{-P} \int\limits_{i}^{f} \! dV = \text{-P} \left(V_f \! - V_i \right) = P(V_i - V_f) \end{split}$$

. Chaleur

$$\begin{split} \delta Q &= m \ c_p dT + V dP \\ \delta Q &= m \ c_p dT + P dV \end{split} \qquad \text{or} \qquad dP = 0 \\ \longrightarrow Qp = m c_p \ (T_f - T_i) \end{split}$$

$$dH &= m \ c_p dT = \delta Q$$

$$\longrightarrow \Delta H = Qp = m \ c_p \ (T_f - T_i)$$

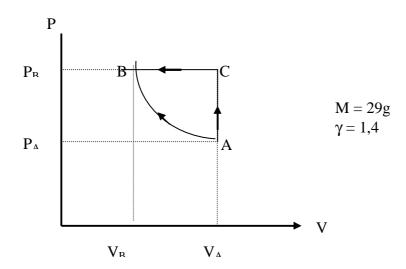
III.3.8. Exemple d'étude

Un système est formé d'un gramme d'air. On suppose que l'air est un gaz parfait. Nous envisageons deux chemins différents :

- -1er chemin: une transformation isotherme AB
- -2ème chemin : une transformation isochore AC suivie d'une transformation isobare CB

On donne:

Etat A :
$$T_A = 273 \text{ K}$$
 , V_A , $P_A = 10 \text{ Pa}$
Etat C : $T_C = 320 \text{ K}$, $V_C = V_A$, P_B
Etat B : T_B , V_B , P_B



Montrons que ΔU ne dépend pas du chemin suivi, alors que W et Q en dépendent.

. Chemin AB: Transformation isotherme

$$\Delta U_{AB} = 0 \qquad \qquad \text{et } W_{AB} = \text{-}Q_{AB}$$

$$W_{AB} = \int_{A}^{B} -PdV \Rightarrow W_{AB} = -K ln \frac{V_{B}}{V_{A}}$$

. Chemin AC: transformation isochore:

$$W_{AC} = 0$$

$$Q_{AC} = \Delta U_{AC} = m c_v (T_C - T_A)$$

. Chemin CB: transformation isobare:

$$W_{CB} = P_B(V_C - V_B)$$

$$Q_{CB} = \Delta H_P = m c_P (T_B - T_C)$$

$$\Delta U_{CB} = P_B(V_C\text{-}V_B) + m \ c_P(T_B\text{-}\ T_C)$$

$$\begin{array}{ll} \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} = m \; c_v \; (T_{C^-} \; T_A) \; + \; P_B (V_{C^-} V_B) \; + \; m \; c_P (T_{B^-} \; T_C) & ; \; T_B = T_A \; \; \text{et } P_B = P_A \\ = \; m \; (c_{P_-} \; c_v) (T_{A^-} T_C) \; + \; n R (T_{C^-} \; T_A) & ; \; m (c_{P_-} \; c_v) = \; n R \\ = 0 & ; \; m (c_{P_-} \; c_v) = r R \end{array}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

Le 1^{er} principe fournit le bilan énergétique d'une transformation sans fournir d'information sur le genre de processus qui a lieu. Il ne permet pas non plus de prédire quel sera l'état du système dans des conditions données.

Exemples:

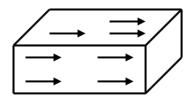
Dans le cas des réactions chimiques le 1^{er} principe permet de prédire quelle quantité d'énergie sera absorbée ou libérée. Par contre il ne permet pas de prédire l'état d'équilibre du système dans des conditions de température et de pression données.

Le 2^{ème} principe permet de répondre à toutes ces questions. Il est énoncé sous 2 versions, une microscopique et l'autre macroscopique.

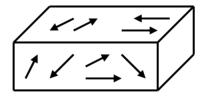
IV.1. Forme microscopique du 2^{ème} principe

Le 2^{ème} principe déclare que les systèmes ont tendance à évoluer à partir de configurations très ordonnées (improbables) vers des configurations plus désordonnées et statistiquement plus probables, c à d les systèmes tendent vers des états de désordre moléculaire maximum, vers le chaos.

Exemple:



mouvement très ordonné



mouvement chaotique

L'énergie interne du gaz est la même dans les deux cas mais le 1^{er} cas représente une situation hautement improbable.

Le 2^{ème} principe affirme qu'un état désordonné est plus probable qu'un état plus ordonné.

IV.2. Forme macroscopique du 2^{ème} principe

La forme macroscopique du second principe déclare qu'une quantité appelée **entropie** tend vers une valeur maximum.

Comme l'énergie interne, l'entropie S d'un système est une fonction qui ne dépend que l'état du système et non de la manière dont on a atteint cet état.

Supposons qu'on apporte, lors d'un <u>processus</u> <u>réversible</u>, une quantité de chaleur Q à un système se trouvant à la température absolue T.

La variation d'entropie du système est :

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$
 : pour un processus réversible

Q en joules T en Kelvin ΔS en J.K⁻¹ Quand on a affaire à une transformation irréversible, l'évaluation de la variation d'entropie d'un système isolé peut se faire en considérant des processus réversibles qui amèneraient le système au même état final.

Le 2^{ème} principe énonce que pour une transformation quelconque, l'entropie totale ne peut jamais décroître.

$$\Delta S_{\text{(total)}} \geq 0$$

Avec: $\Delta S_{\text{(total)}} = \Delta S_{\text{(système)}} + \Delta S_{\text{(milieu extérieur)}}$

- pour un processus réversible :

$$\Delta S_{\text{(total)}} = 0$$

- pour un processus irréversible :

$$\Delta S_{\text{(total)}} > 0$$

Du point de vue microscopique, le désordre moléculaire d'un système et de son environnement reste constant si la transformation est réversible et qu'il augmente si la transformation est irréversible.

La notion d'entropie et de chaos moléculaire peut être déduite à partir de 2 autres énoncés du 2^{ème} principe.

• Enoncé de Clausius

La chaleur ne passe jamais spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

• Enonce de Kelvin

Il est impossible d'extraire de la chaleur d'une substance et de la convertir intégralement en travail.

IV.3. Exemple de calcul de changement d'entropie dans des transformations réversibles

Exemple1:

• Trouver la variation d'entropie du système et du milieu extérieur dans le cas d'une transformation adiabatique réversible.

Transformation adiabatique \Rightarrow chaleur absorbée par le système est nulle : Q = 0

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{(système)}} = \frac{Q}{T} = 0,$$

Le milieu extérieur ne transfère pas Q $\Rightarrow \Delta S_{\text{(milieu extérieur)}} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{(total)}} = 0$$

Exemple 2:

Un kg d'eau liquide à 0°C gèle en libérant 3.3310⁵ Joules de chaleur.

On considère 10^{-2} kg d'eau liquide à 0° C. On suppose qu'on lui retire, de façon réversible, de la chaleur jusqu'à ce quelle soit entièrement convertie en un cube de glace à la même température.

- a) Quel est le changement d'entropie de l'eau?
- b) Quelle est la variation entropique du milieu ambiant?
- a) la chaleur cédée par l'eau est : $Q = \text{ m. } l_f$ $Q = (-3.33 \ 10^5) \text{ x } (\ 10^{-2}) = -3.33 \ 10^3 \text{ J}$

$$\Delta S \text{ (eau)} = \frac{Q}{T} = -\frac{3.33 \text{ } 10^3}{273} = -12.2 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie a diminué pendant cette transformation. En effet, quand l'eau liquide se solidifie c'est-à-dire quand elle passe d'une phase liquide désordonnée vers une phase solide ordonnée, son désordre microscopique diminue donc son entropie diminue.

L'entropie et le désordre varient de la même façon.

b) processus réversible $\Rightarrow \Delta S_{\text{(total)}} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{(milieu extérieur)}} = -\Delta S_{\text{système}} = 12.2 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie du milieu ambiant a augmenté.

Exemple 3:

Deux objets sont thermiquement isolés du milieu ambiant. Ils se trouvent à des températures T_1 et T_2 avec $T_2 > T_1$ et on les met en contact thermique. Il y a transfert d'une faible quantité de chaleur Q, les températures restant pratiquement inchangées.

Trouver les variations d'entropie.

Le système est isolé ⇒ entropie du milieu extérieur ne change pas.

L'échange de chaleur entre des objets portés à des températures différentes est une transformation irréversible.

L'évaluation de l'entropie du système peut se faire en considérant des processus réversibles qui amènerait le système au même état final.

On pourrait procéder comme suit :



On placerait un cylindre de gaz en contact avec l'objet à T_2 et on pourrait retirer de la chaleur Q à l'objet plus chaud tout en permettant au gaz de se détendre de façon isotherme. Ceci produirait une variation d'entropie :

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}.$$

On pourrait de même mettre un second cylindre en contact avec l'objet plus froid (T_1) et transférer de la chaleur de manière réversible.

Le changement d'entropie serait :

$$\Delta \mathbf{S_1} = \frac{Q}{T_1}$$

La variation d'entropie du système :

$$\Delta \mathbf{S}_{\text{(système)}} = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} = \mathbf{Q} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$= \mathbf{Q} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Comme $T_2 > T_1 \Rightarrow \Delta S_{\text{(total = système)}} > 0$, en accord avec un processus irréversible.

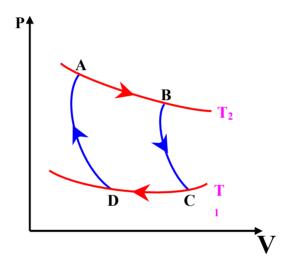
IV.3. Le théorème de Carnot et la conversion de l'énergie.

L'application du 2^{ème} principe à une machine thermique réversible idéale montre que le rendement d'un moteur (convertissant de la chaleur en travail mécanique) est toujours inférieur à 100%. Dans les moteurs thermiques réels, exemple les moteurs des voitures automobiles, les frottements et les turbulences ne sont jamais tout à fait absents. D'où le caractère irréversible des processus qui se déroulent dans ces engins et des rendements encore plus bas.

Cette propriété des moteurs thermiques fut découverte par **Sadi Carnot** en 1824 et appelée **théorème de Carnot**.

La démonstration du théorème de Carnot est basée sur la considération d'un moteur thermique réversible appelé **moteur de Carnot** ou **cycle de Carnot**.

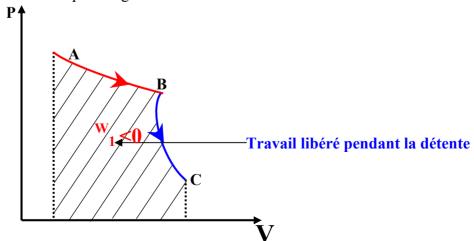
Ce cycle consiste en une suite de 4 processus réversibles illustrés dans la figure suivante :



- le chemin AB est une détente isotherme pendant laquelle le système absorbe de la chaleur Q_2 cédée par un réservoir de chaleur à T_2 .
 - le chemin BC est une détente adiabatique.
- le chemin CD est une compression isotherme à T_1 ($< T_2$) pendant laquelle une quantité de chaleur Q_1 quitte le système.
 - le système retourne à son état initial en subissant une compression adiabatique **DA**.

Pendant la détente du chemin ABC :

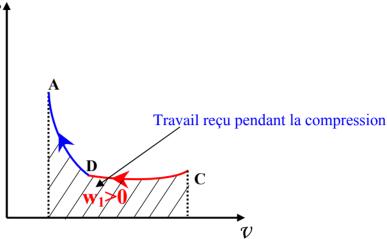
Le gaz effectue un travail qui est égal à l'aire au-dessous de la courbe ABC



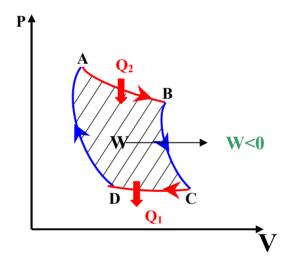
Pendant la compression du chemin CDA:

Le système reçoit du travail du milieu extérieur qui égal à l'aire au-dessous de la courbe

CDA.



Le travail net fourni par le système pendant un cycle complet est égal à l'aire de la surface délimitée par le chemin ABCDA.



Comme le système a retrouvé son état initial : $\Delta U = 0$

Or
$$\Delta U = -W + Q_2 - Q_1 = 0$$
$$\Rightarrow W = Q_2 - Q_1$$

Le cycle de Carnot est réversible

Donc
$$\Delta S_{\text{(totale)}} = 0$$

- pour le réservoir à T₂:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}$$

- pour le réservoir à T₁ :

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{(totale)}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = \mathbf{0}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Le rendement du moteur thermique est le rapport du travail cédé par le moteur et de la chaleur absorbée Q₂ par le système.

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$
 avec W= Q₂ - Q₁

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$
 est toujours inférieur à 1

Exemple : un moteur de Carnot opère entre 100°C et 0°C. Calculer son rendement.

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{273}{373} = 0.268$$

Seulement 26.8 % de la chaleur fournie est convertie en travail. Le reste est rejeté vers le réservoir froid.

IV.4. Conséquence du théorème de Carnot

Le rendement du cycle de Carnot est indépendant de la substance constituant le système. Le calcul est basé uniquement sur le fait que le cycle est constitué de 2 isothermes et 2 adiabatiques.

⇒ η ne peut être augmenté en changeant la substance de travail.

Carnot a montré également qu'aucune machine thermique, opérant de façon cyclique entre deux réservoirs de température, n'a un rendement supérieur à celui du cycle de Carnot.

Les moteurs réels ont des rendements inférieurs à ceux des cycles de Carnot à cause des frottements et des turbulences.

Pour augmenter le rendement des machines thermiques il faut rendre le rapport $\frac{T_2}{T_1}$ aussi grand que possible.

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\frac{T_2}{T_1}}$$

Exemples:

- les moteurs des automobiles à hautes performances ont des taux de compression élevés afin d'obtenir des rapports de température plus élevés.
- Les centrales modernes à combustible fossile (charbon, mazout, gaz naturel) ont des rendements de l'ordre de 40 % comparativement au rendement de Carnot théorique qui est de 52 %.
- ⇒ Problème d'excédent de chaleur cédée pendant la condensation de la vapeur qui est envoyé soit dans un lac ou une rivière soit dans l'atmosphère.
 - ⇒ Problème de réchauffement de l'atmosphère (Effet de Serre)

- Les rendements des centrales nucléaires actuellement en service sont de 34 % comparativement à 44 % du cycle théorique de Carnot. Le problème de pollution thermique posé est plus grave.

Le rendement plus faible des centrales nucléaires est dû au fait que l'oxyde d'uranium doit être maintenu au dessous de sa température de fusion.

Quel que soit le type de la centrale, la température T_2 de fonctionnement est toujours limitée par la nature des matériaux utilisés et par les problèmes de construction.

La température T₁ est déterminée par celle des eaux de refroidissement en provenance des lacs et des rivières.

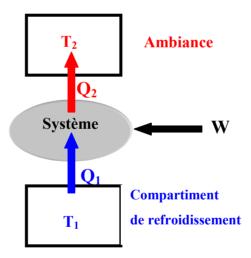
Exercice

Une centrale nucléaire produit $500 \text{ MW} = 510^8 \text{ W}$ de puissance électrique avec un rendement de 34 %. La chaleur non utilisée est évacuée par une rivière d'importance moyenne, dont le débit moyen est de 310^4 kg.s^{-1} . De combien la température de l'eau s'élève – t –elle ?

N.B: il faut 4.18 10³ J pour augmenter d'un degré ou 1K la température d'un kg d'eau.

IV.5. Machine frigorifique

Le rôle d'une machine frigorifique (ex. réfrigérateur, congélateur) est d'enlever de la chaleur Q_1 à une source à basse température (le compartiment de refroidissement) et de libérer une chaleur Q_2 à un réservoir à température plus élevée T_2 (l'ambiance ou la pièce où se trouve la machine).



Cette machine effectue un cycle identique à celui de Carnot mais en consommant du travail W.

$$1^{\text{er}} \text{ Principe:}$$

$$\Delta U = +W + Q_1 - Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow W = Q_2 - Q_1$$

$$2^{\text{ème}} \text{ Principe:}$$

$$\Delta S = +\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

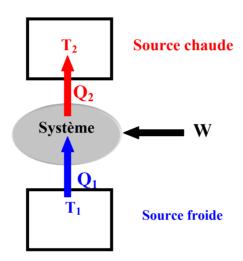
On définit le coefficient de performance COP par :

$$\mathbf{COP}_{\text{ réfrig}} = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Ce rendement est idéal. Il est supérieur à celui des machines frigorifiques réelles. Le COP d'un réfrigérateur typique est de l'ordre de 5.

IV.6. Pompe à chaleur

Elle opère généralement entre l'extérieur et l'intérieur d'un bâtiment, elle peut être utilisée pour refroidir l'intérieur par temps chaud et le chauffer par temps froid. Elle a le même cycle que la machine frigorifique.



Le coefficient de performance d'une pompe à chaleur est défini par le rapport de la chaleur cédée à la source chaude au travail fourni au système.

COP (P.C) =
$$\frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} = \frac{1}{1 - \frac{Q_1}{Q_2}}$$

= $\frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$ idéal

Les pompes à chaleur disponibles dans le commerce ont des COP entre 2 et 4. Ils présentent le risque du gel par temps froid. Leur utilisation est donc limitée aux régions aux hivers doux.